

NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

Publication number: JP9050822

Publication date: 1997-02-18

Inventor: SHIMIZU RYUICHI

Applicant: SONY CORP

Classification:

- **international:** C07C43/192; H01M10/40; H01M10/42; H01M6/16; H01M6/50; C07C43/00; H01M10/36; H01M10/42; H01M6/00; H01M6/16; (IPC1-7): H01M10/40; C07C43/192

- **european:** H01M10/40E5; H01M10/42M

Application number: JP19950284200 19951031

Priority number(s): JP19950284200 19951031; JP19950127805 19950526

Also published as:



EP0746050 (A1)

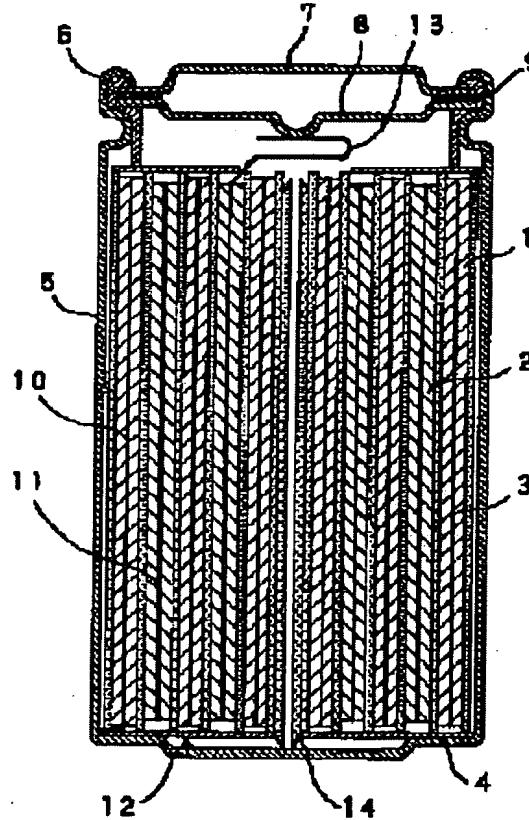
US5709968 (A1)

EP0746050 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP9050822

PROBLEM TO BE SOLVED: To heighten energy density, improve safety, and reduce cost even in the case of heavy current charge by decreasing molecular weight down to a predetermined weight or less, and using nonaqueous electrolyte solution containing a predetermined benzene compound. **SOLUTION:** A negative electrode 1 which is formed by applying negative electrode active material to a negative electrode collector 10, and a positive electrode 2 which is formed by applying positive electrode active material to a positive electrode collector 11 are wound via a separator 3, and in a state that insulators 4 are mounted over and under the wound body, the same is stored in a battery can 5. As nonaqueous electrolyte solution, the nonaqueous electrolyte solution of which the molecular weight is 500 or less, and which contains a benzene compound having a π electron orbital having reversible oxidation-reduction potential at nobler potential than positive electrode potential at a full charge time. Thereby, even when an overcharge state is brought in a heavy current charge time, an overcharge current is quickly shut off, causing the stop of a overcharge reaction so that a thermal runaway resulting from the overcharge current can be avoided. Thereby, safety and reliability are improved, and cost can be lowered.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-50822

(43) 公開日 平成9年(1997)2月18日

(51) Int.Cl.⁶
H 01 M 10/40
C 07 C 43/192

識別記号 庁内整理番号
7419-4H

F·I
H 01 M 10/40
C 07 C 43/192

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数5 O.L (全17頁)

(21) 出願番号 特願平7-284200
(22) 出願日 平成7年(1995)10月31日
(31) 優先権主張番号 特願平7-127805
(32) 優先日 平7(1995)5月26日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

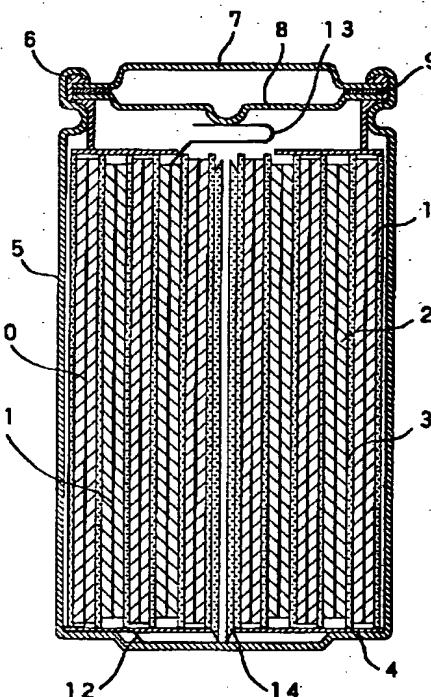
(71) 出願人 000002185
ソニー株式会社
東京都品川区北品川6丁目7番35号
(72) 発明者 清水 竜一
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内
(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 大電流での充電時に、過充電状態となった場合にも、速やかに過充電電流が遮断されるとともに過充電反応が停止し、過充電電流による熱暴走が回避される非水電解液二次電池を獲得する。

【解決手段】 非水電解液二次電池の非水電解液に、所定の置換基が導入されたベンゼン類化合物を添加する。

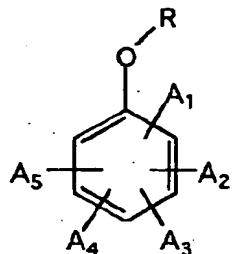


【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極にリチウムを主体とする金属材料またはリチウムをドープ・脱ドープすることが可能な炭素材料を用い、正極にリチウムと遷移金属の複合酸化物を用い、電解液として非水溶媒に支持塩を溶解してなる非水電解液を用いる非水電解液二次電池において、

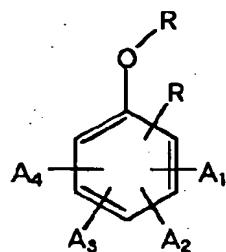
非水電解液は、分子量が500以下であり、満充電時の正極電位よりも貴な電位に可逆性酸化還元電位を有するような、 π 電子軌道を有するベンゼン類化合物を含有し、該ベンゼン類化合物は、化1～化5で表されることを特徴とする非水電解液二次電池。

《化1》



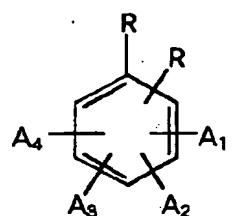
(但し、式中 R はアルキル基を表す。また、A₁、A₂、A₃、A₄、A₅ は H 又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

〔化2〕



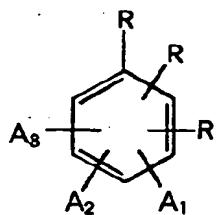
(但し、式中 R はアルキル基を表す。また、A₁、A₂、A₃、A₄、は H 又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

〔化3〕



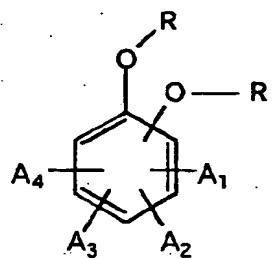
(但し、式中 R はアルキル基を表す。また、A₁、A₂、A₃、A₄ は H 又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

〔化4〕



(但し、式中Rはアルキル基を表す。また、A1、A2、A3、はH又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

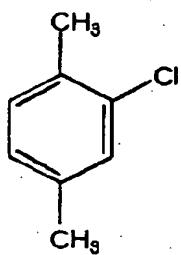
【化5】



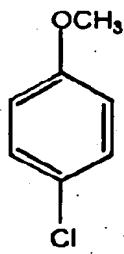
(但し、式中Rはアルキル基を表す。また、A1、A2、A3、A4はハロゲンを表す。)

【請求項2】 ベンゼン類化合物は、化6～化19で表されるこことを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

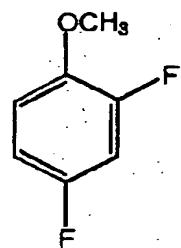
【化6】



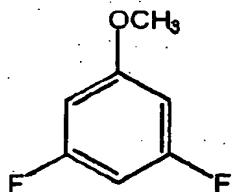
【化7】



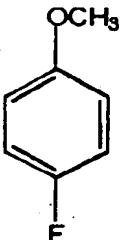
【化8】



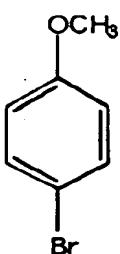
【化9】



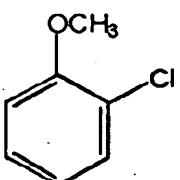
【化10】



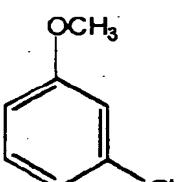
【化11】



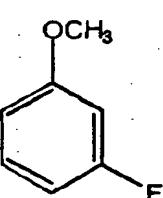
【化12】



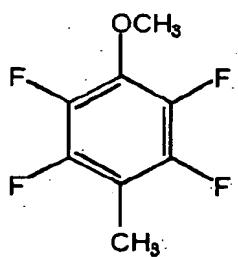
【化13】



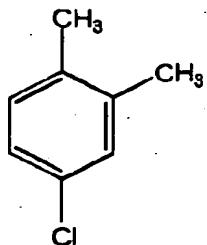
【化14】



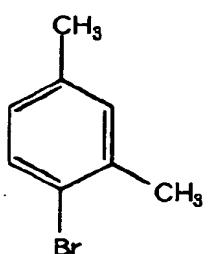
【化15】



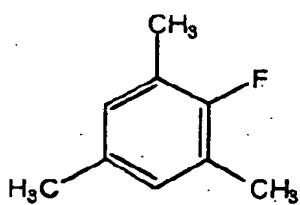
【化16】



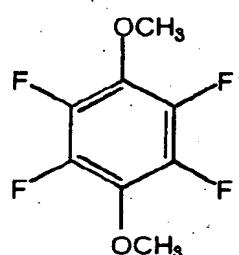
【化17】



【化18】

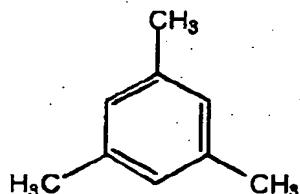


【化19】



【請求項3】 負極にリチウムを主体とする金属材料またはリチウムをドープ・脱ドープ可能な炭素材料を行い、正極にリチウムと遷移金属の複合酸化物を行い、電解液として非水溶媒にLiBF₄を溶解してなる非水電解液を用いる非水電解液二次電池において、非水電解液は、分子量が500以下であり、満充電時の正極電位よりも貴な電位に可逆性酸化還元電位を有するような、π電子軌道を有するベンゼン類化合物を含有し、該ベンゼン類化合物は、化20で表されることを特徴とする非水電解液二次電池。

【化20】



【請求項4】 正極と負極の間に、セパレータとしてポリオレフィン系多孔質膜が介在していることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 正極と負極の間に、セパレータとしてポリオレフィン系多孔質膜が介在していることを特徴とする請求項3記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウムイオンの出

入りにより起電力を得る非水電解液二次電池に関するものであり、電池添加剤の化学反応による過充電防止技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池（非水電解液二次電池）において、安全性確保は最も重要な課題のひとつであり、中でも過充電保護は重要である。

【0003】例えば、ニッケルーカドミウム電池においては、充電電圧が上がると水の化学反応による充電エネルギーの消費により過充電防止機構が働くが、非水系であるリチウム二次電池では別の機構を持たせることが必要になる。

【0004】リチウム二次電池における過充電防止機構としては、電子回路による方法、過充電時のガス発生を利用した機械的電流遮断による方法、セパレータの融解を利用したシャットダウンによる方法、さらに試薬の化学反応による方法が提案されている。しかし、いずれの方法も、それぞれ以下のような問題を有しており、十分満足のいくものとは言えない。

【0005】まず、電子回路や機械的電流遮断による方法では、電池に付加的な構造を持たせることになる。このため、電池がコスト高になるばかりか、商品設計上、種々の制約が生ずる。

【0006】次に、セパレータの融解を利用したシャットダウンによる方法は、過充電時の電池温度の上昇を利用してセパレータを熱融解させ、セパレータに多数存在する微小孔を閉じた状態（シャットダウン）とすることで、過充電電流を遮断する方法である。この場合、セパレータとしては比較的融解しやすい材質のものが選択される。

【0007】しかし、ここでの電池温度を上昇させる発熱は、過充電によって析出した負極のリチウムないし過充電によってリチウムイオンが過剰に引き抜かれて不安定化した正極の金属酸化物が、電解液と反応することによるものであると考えられる。このような発熱は非常に急激であることから、セパレータがシャットダウンし、過充電電流が遮断された後にも停止せず、しばしば電池温度を異常に上昇させ、熱暴走を引き起こすといったトラブルが発生する。そのため、実用電池において、シャットダウン性のセパレータは過充電対策を目的としてではなく、電池外部ショート対策を目的として用いられるのが実情である。

【0008】そこで、この他の方法として、化学反応により過充電を防止する技術の開発も盛んに進められており、例えば適当な酸化還元試薬を電解液に添加する方法が試みられている。酸化還元試薬の反応の可逆性がよい場合には、試薬が正負極間を往復して過充電電流を消費する保護機構が成立する。

【0009】このような酸化還元試薬はレドックスシャトル等と呼ばれている。レドックスシャトルによってリ

チウム二次電池の安全装置を簡略化することは、電子回路式より低コストであり、また安全装置による電池のエネルギー密度の低下がないなどの利点がある。

【0010】上記レドックスシャトルのリチウム二次電池への適用の可能性は、3V級の電池である場合にはフェロセン類が有用であることが例えば、特開平1-206571号公報に提案されている。

【0011】しかしながら、フェロセン類は酸化還元電位が対リチウムで3.1~3.5Vであるから、電池電圧がさらに大きい電池には適用できない。例えば、4V級の電池であるカーボン-LiCO₂型のリチウムイオン電池に対しては、対リチウムで4.0~4.5V程度の酸化還元電位を示す化合物が必要になる。

【0012】そこで、さらに検討が進められ、特開平6-338347号公報においては、Fe(5-C_{1-1,10-phenanthroline)₃X₂, Ru(phenanthroline)₃X₂ (但し、式中のXはアニオン性分子である。)等の金属錯体やCe(NH₄)₂(NO₃)₆等のセリウム塩が、上記4V級のリチウムイオン二次電池にも適用可能な酸化還元試薬として提案されている。これらの中心金属であるFe, Ru, Ce等の遷移金属は、d軌道あるいはf軌道の状態により複数の安定な酸化還元状態をとり、適当な配位子を配位させたり、溶媒和分子とすることで酸化還元電位が制御され、4V級電池のレドックスシャトルとして好適なものとなる。}

【0013】ところが、これらの金属錯体やセリウム塩は、このように大型の原子団が中心金属の軌道を取り囲む構造であることから、分子量及び一分子当たりの体積が大きい。このため、電解液中の試薬分子の濃度及び拡散速度が限定され、しばしば過充電防止効果が充分に働かない問題が生じる。

【0014】この他、4V級電池に適用可能なレドックスシャトルとしては、特願平6-149899号明細書に示すように、ベンゼン環にアルキル基やメトキシ基等の電子供与性の置換基を導入させた化合物も考えられている。この化合物は、分子量及び一分子当たりの体積が金属錯体やセリウム塩よりも小さいことから、溶解性やレドックスシャトルとしての動態は良好であると言える。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、レドックスシャトルには、理論的な限界電流が存在し、過充電電流がある一定以上の値を越えると、過充電防止効果が充分に働かない状態になる。具体的には、レート（電流容量/充電時間）が1であるような充電、すなわち1C(Ah/h)以上の定電流で充電を行った場合の過充電に対しては、これまで提案されているレドックスシャトルの限界電流は充分に余裕があるとは言えない。

【0016】このような大きな電流の過充電に対する対策としては、前述の電子回路による方法、過充電時のガ

ス発生を利用した機械的電流遮断による方法の方が有効である。したがって、大電流で充電を行う電池系で、レドックスシャトルを採用する場合には、結局、これら他の方法を併用せざるを得ないのが実情である。

【0017】そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、大電流で充電が行われる4V級電池に適用した場合でも、過充電防止機構として充分に機能する試薬を提供し、これを用いることでエネルギー密度が高く、安全性に優れ、しかも低コスト化に有利な非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

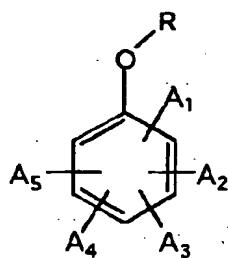
【0018】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するた

めに、本発明の非水電解液二次電池は、負極にリチウムを主体とする金属材料またはリチウムをドープ・脱ドープすることが可能な炭素材料を用い、正極にリチウムと遷移金属の複合酸化物を用い、電解液として非水溶媒に支持塩を溶解してなる非水電解液を用いる非水電解液二次電池であって、非水電解液に、分子量が500以下であり、満充電時の正極電位よりも貴な電位に可逆性酸化還元電位を有するような、π電子軌道を有するベンゼン類化合物が含有され、該ベンゼン類化合物が、化21～化25で表されるベンゼン類化合物がであることを特徴とするものである。

【0019】

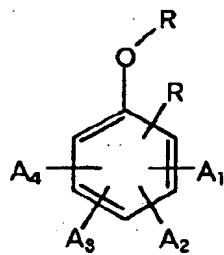
【化21】



(但し、式中Rはアルキル基を表す。また、A1、A2、A3、A4、A5はH又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

【0020】

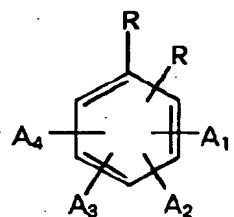
【化22】



(但し、式中Rはアルキル基を表す。また、A1、A2、A3、A4、はH又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

【0021】

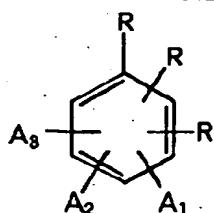
【化23】



(但し、式中Rはアルキル基を表す。また、A₁、A₂、A₃、A₄はH又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

【0022】

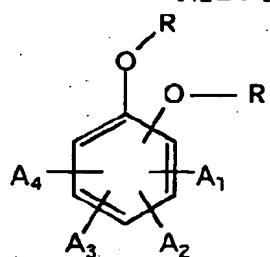
【化24】



(但し、式中Rはアルキル基を表す。また、A₁、A₂、A₃はH又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

【0023】

【化25】

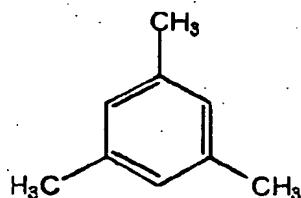


(但し、式中Rはアルキル基を表す。また、A₁、A₂、A₃、A₄はハロゲンを表す。)

【0024】また、支持電解質がLiBF₄であり、非水電解液に含有させるベンゼン化合物が、化26で表されるベンゼン類化合物であることを特徴とするものである。

【0025】

【化26】



【0026】このようなベンゼン類化合物が非水電解液

に含有される非水電解液二次電池では、正極と負極の間に介在させるセパレータとしてポリオレフィン多孔質膜を用いるのが望ましい。

【0027】

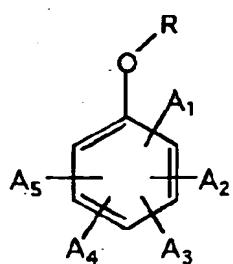
【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的な実施の形態について説明する。

【0028】負極にリチウムを主体とする金属またはリチウムをドープ・脱ドープ可能な炭素材料を用い、正極にリチウムと遷移金属の複合酸化物を用いてなる非水電解液二次電池は、4V以上の高い電池電圧を有している。

【0029】本発明では、このような非水電解液二次電池の非水電解液に化27～化32で表されるベンゼン類

化合物を含有させる。

【0030】

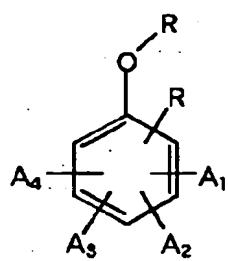


【化27】

(但し、式中Rはアルキル基を表す。また、A₁、A₂、A₃、A₄、A₅はH又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

【0031】

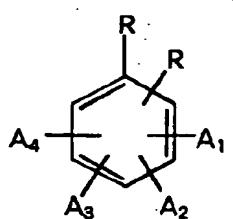
【化28】



(但し、式中Rはアルキル基を表す。また、A₁、A₂、A₃、A₄、はH又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

【0032】

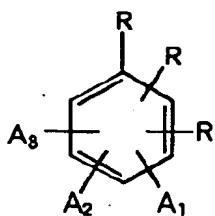
【化2.9】



(但し、式中Rはアルキル基を表す。また、A₁、A₂、A₃、A₄、はH又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

【0033】

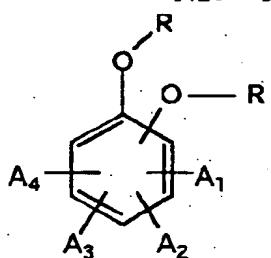
【化3.0】



(但し、式中Rはアルキル基を表す。また、A1、A2、A3、はH又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

【0034】

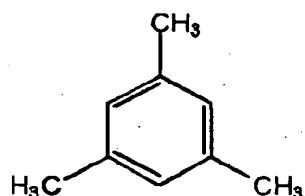
【化31】



(但し、式中Rはアルキル基を表す。また、A1、A2、A3、A4はハロゲンを表す。)

【0035】

【化32】



【0036】これらベンゼン類化合物は、過充電防止機構として機能させるものである。このベンゼン類化合物の過充電防止機構は、当該ベンゼン類化合物が、電池が過充電になったときに、酸化還元反応を生じ、さらに酸化された化合物が継続して二量化ないし多量化（高分子化）したり、あるいは活性化した電極と吸着ないし反応するといった化学反応に基づくものである。以下に、この過充電防止機構について詳述する。

【0037】まず、第1に、上記ベンゼン類化合物は、レドックスシャトルとしての作用、すなわち過充電電流を酸化還元反応によって消費する作用を有する。

【0038】これは、上記ベンゼン類化合物が、4V級電池のレドックスシャトルとして適当な酸化還元電位を有するとともに、置換基の選択によって酸化種及び還元種をともに化学的に安定になし得るからである。

【0039】すなわち、有機化合物の二原子間の共有結合は、原則として、対をなした二電子によってひとつの一重結合を形成する。したがって、有機化合物を酸化ないし還元して、有機化合物の結合の電子系より一電子を

取り去るか加えるかすると、有機分子化合物内に不対電子を生じる。この不対電子は、当該有機化合物の分解か、他の分子と新たな結合を形成することによって安定化されるが、有機化合物において不対電子を有する状態は原則として不安定である。

【0040】しかしながら、不対電子が芳香族のπ軌道のように、非局在化した軌道に存在し分子内の二個以上の原子上に広がっている場合には、不対電子を有していても、有機化合物は比較的安定に存在しうる。さらに、不対電子の密度の高い反応活性点が置換基の立体障害によって他の分子の攻撃から保護されていれば、不対電子を有する有機化合物はより安定になる。

【0041】但し、有機化合物の酸化還元電位は、この不対電子の広がりの程度と軌道の対称性によりおよそ決まるので、軌道の広がりが大き過ぎると、酸化還元電位が不適当となり好ましくない。上記化27～化32で表される化合物のように、比較的分子量の小さい芳香環であるところのベンゼン環を基本骨格とする有機化合物は、このような酸化還元電位の点からレドックスシャトルとして適当である。

【0042】また、この化合物の基本骨格であるベンゼン環は、分子量が78であり、たとえばメタロセン類、ポリビリジン錯体、セリウムイオン等の金属錯体型の分子に比べて分子体積が小さい。このことは、電解液中ににおける占有体積が小さく拡散速度が速いことを意味しており、レドックスシャトルとしての動態も良好である。

【0043】第2に、上記ベンゼン類化合物は、多孔質

高分子膜であるセパレータをシャットダウンさせる作用を有する。

【0044】これは、上記ベンゼン類化合物が、過充電電流の消費に伴ってジュール熱を発生し、さらに酸化に継続して二量化ないし多量化（高分子化）したり、あるいは活性化した電極と吸着ないし反応する等の発熱反応を起こすからであり、この反応熱によってセパレータが熱融解する。また、二量化、多量化した高分子が、セパレータ上に固体析出することも、セパレータのシャットダウンに寄与する。

【0045】第3に、ベンゼン類化合物が活性化した電極と吸着ないし反応することも、電極の過充電反応を阻害し、過充電防止に寄与する一作用である。

【0046】したがって、このようなベンゼン類化合物を非水電解液に含有する電池では、大電流で充電が行われ、過充電状態になったときには、まずベンゼン類化合物のレドックスシャトルの作用によって過充電電流が消費され、過充電反応の進行が抑えられる。そして、ベンゼン類化合物による過充電電流の消費に伴うジュール熱発生、及び酸化に継続して二量化ないし多量化したり、あるいは活性化した電極と吸着ないし反応する際の反応熱によってセパレータが熱融解さらには固体析出を被りシャットダウンされる。その結果、過充電電流が遮断され、過充電反応も抑えられることになる。

【0047】なお、特に、大電流での過充電において、過充電反応の抑制に最も大きく寄与するのは、セパレータの熱融解によるシャットダウンである。

【0048】なぜなら、上記ベンゼン類化合物の各種反応に伴った発熱は、過充電の電流が大きくなる程激しくなり、セパレータのシャットダウンも容易に誘起されるようになるからである。つまり、このセパレータの熱融解によるシャットダウンの作用は、レドックスシャトルの作用と異なり上限電流が存在せず、過充電での電流が大きい程顕著に発揮される。

【0049】また、このベンゼン類化合物による発熱は、過充電電流による当該ベンゼン類化合物の酸化に密接に結びついているため、セパレータのシャットダウンによって過充電電流が遮断された後には、速やかに温度上昇が停止する。したがって、ベンゼン類化合物を用いない場合の発熱、すなわち負極上に析出したリチウム、あるいは不安定化した正極の金属酸化物が電解液と反応することによる発熱と異なり、電流遮断後に電池温度が異常に高まり、熱暴走するといったことがない。したがって、電池の安全性向上に非常に有利である。

【0050】なお、本発明で過充電防止機構に用いるベンゼン類化合物には、置換基としてアルキル基R、アルコキシ基OR及びHまたはハロゲン基A₁～A₅が導入されている（ただし、アルキル基やアルコキシ基は2つ以上が環状に結合していても差し支えない）。

【0051】これらベンゼン環に導入する置換基の選択

は、分子のπ電子軌道エネルギーに基づく酸化還元電位と電池の作用電圧範囲に基づいて、主として置換基の電子吸引性あるいは電子供与性を考慮することによって行われる。

【0052】すなわち、有機化合物の酸化還元電位はその分子の基本骨格によって大まかに決定されるが、この酸化還元電位は有機化合物を溶解させる電解液の種類によっても数百mV程度上下する。このため、置換基の選択によって、より微妙な電位調節を行う必要がある。

【0053】ベンゼン類化合物において、多くの場合、電子吸引性の置換基は酸化還元電位を上げ、電子供与性の置換基は酸化還元電位を下げる事が知られており、また複数の置換基の効果にはしばしば加成性が成立する。

【0054】ここで、上記ベンゼン類化合物に導入される置換基のうちアルキル基やアルコキシ基は電子供与性の置換基であり、主として酸化還元反応電位を調節する作用を有する。一方、ハロゲン基は、電子吸引性の置換基であるが、酸化還元電位への影響は比較的小さく、むしろ電池性能の高温安定性を改善する作用が大きい。

【0055】すなわち、ベンゼン類化合物において、電子供与基は上述の如く酸化還元電位を下げるとともに系中の酸化剤による求電子置換反応を活性化させる効果を有する。これに対して、電子吸引基は酸化剤による求電子置換反応を不活性化させる効果を有する。

【0056】一方、電解液中の支持塩として一般に用いられるLiPF₆等は、強いルイス酸であるため、比較的高温においてはベンゼン類化合物を攻撃する強さの酸化剤になりうる。

【0057】このようなLiPF₆等の強いルイス酸を支持塩とする電池系において、上記ベンゼン類化合物にハロゲン基が導入されていると、このハロゲン基の作用によって、高温下でのLiPF₆による求電子置換反応が不活性化される。その結果、ベンゼン類化合物の高温安定性が改善され、ベンゼン類化合物が酸化されることによる電池性能の劣化が回避されることになる。

【0058】ここで、このように酸化剤の求電子置換反応を不活性化させる電子吸引基として、特にハロゲン基を選定したのは、求電子置換反応を不活性化させる作用は非常に大きいが、酸化還元電位を上昇させる作用の方は小さいからである。これは、ハロゲン基が、置換基における共鳴効果が大きいことによる。この置換基における共鳴効果は、分子軌道の非局在化により酸化還元電位を低下させる方向に働く。

【0059】なお、電解液の支持塩としてLiBF₄のように比較的弱いルイス酸を用いる場合には、化32で示すようにハロゲン基を有さないベンゼン類化合物を電解液に添加しても差し支えない。

【0060】以上のようにベンゼン類化合物の分子設計は、酸化還元電位や高温安定性を制御する点からなされ

るが、さらに不対電子を有した状態、すなわち酸化種の安定性を考慮することも必要である。

【0061】ベンゼン類化合物は上述したように3つの作用を有するが、このうちレドックスシャトルとして機能させるためには、当該ベンゼン類化合物の還元種及び酸化種がともに化学的に安定であることが必要である。

【0062】しかし、セパレータのシャットダウンを誘起したり電極の過充電反応を阻害するためには、ベンゼン類化合物が酸化に継続して二量化ないし多量化したり、あるいは活性化した電極と吸着ないし反応することが必要である。したがって、このような作用を期待する場合には、ベンゼン類化合物の酸化種は比較的不安定である方が都合が良い。

【0063】ベンゼン類化合物において、酸化種の安定性は置換基による立体障害によって制御される。不対電子の密度の高い反応活性点が置換基による立体障害によって他の分子の攻撃から保護されていれば酸化種は比較的安定である。逆に、この反応活性点が露出しており他の分子の攻撃を受け易い状態であると酸化種は比較的不安定である。

【0064】つまり、置換基による立体障害を制御することで、酸化種の安定性を制御することができる。例えばレドックスシャトルの作用を重視する場合には、酸化種の安定性が高くなるように立体障害の大きい置換基を選択すれば良い。また、セパレータのシャットダウンを誘起したり電極の過充電反応を阻害する作用を重視する場合には、酸化種の安定性が比較的低くなるように立体障害の小さい置換基を選択すれば良い。さらに、酸化に継続した二量化や多量化等、それぞれの反応についても置換基の設計によって比較的容易に制御でき、過充電電流の大きさに応じて、それに合った過充電防止機構を成立させることができる。

【0065】以上のような観点から、例えば負極にカーボンを用い、正極にLiCO₂を用いる電池系では、表1に示すベンゼン類化合物が好適である。なお、表1には、ベンゼン類の構造式とともに組成式、分子量も併せて示した。

【0066】

【表1】

No.	構造式	化合物	組成式	分子量	No.	構造式	化合物	組成式	分子量
1		2-chloro-p-xylene	C ₈ H ₉ Cl	140.6	9		4-fluoroanisole	C ₇ H ₇ FO	126.1
2		4-chloroanisole	C ₇ H ₇ ClO	142.6	10		2,3,5,6-tetrafluoro-4-methylanisole	C ₈ H ₆ F ₄ O	194.1
3		2,4-difluoroanisole	C ₇ H ₆ F ₂ O	144.1	11		4-chloro-o-xylene	C ₈ H ₉ Cl	140.6
4		3,5-difluoroanisole	C ₇ H ₆ F ₂ O	144.1	12		4-bromo-m-xylene	C ₈ H ₉ Br	185.1
5		4-fluoroanisole	C ₇ H ₇ FO	126.1	13		2-fluoromesitylene (2-fluoro-1,3,5-trimethylbenzene)	C ₉ H ₁₁ F	138.2
6		4-bromoanisole	C ₇ H ₇ BrO	187.0	14		1,2,4,5-tetrafluoro-3,6-dimethoxybenzene	C ₈ H ₆ F ₄ O ₂	210.1
7		2-chloroanisole	C ₇ H ₇ ClO	142.6	15		mesitylene (1,3,5-trimethylbenzene)	C ₉ H ₁₂	120.2
8		3-chloroanisole	C ₇ H ₇ ClO	142.6					

【0067】本発明の非水電解液二次電池では、非水電解液に以上のようなベンゼン類化合物を含有させるが、負極、正極及び負極と正極の間に介在させるセパレータとしては以下のようなものが用いられる。

【0068】まず、負極の活物質には、リチウム金属、リチウム合金さらにはリチウムをドープ・脱ドープすることが可能な炭素質材料が用いられる。炭素質材料としては、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等が挙げられる。

【0069】また、正極の活物質としては、Li_xMO₂（但し、Mは1種以上の遷

移金属、好ましくはMn、Co、Niの少なくとも1種を表し、xは0.05≤x≤1.10である）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物が使用される。

【0070】一方、正極と負極の間に介在させるセパレータとしては、電池が過充電となったときに上述のベンゼン類化合物によるシャットダウン作用が有効に働くようにするために、ベンゼン類化合物の各種反応に伴った発生熱によって融解し易い材質の多孔質膜を選択するのが望ましい。

【0071】そのようなセパレータの材質としては、ポリオレフィン類が挙げられ、特にポリエチレンが好適である。ポリエチレンは、融解温度が110°C程度と比較的低い。このようなポリエチレンよりなるセパレータを用いた電池では、過充電状態になったときに、温度が約

110°Cとなった時点でセパレータがシャットダウンされ、過充電電流が遮断されるので、電池温度がこの110°Cを大きく越えることがない。なお、セパレータは、このようなポリオレフィン系多孔質膜のみで構成しても良いが、ポリオレフィン系多孔質膜と他のポリマーの多孔質膜の2層を重ねた、ハイブリッドセパレータであっても良い。

【0072】一方、電解液としては、非水溶媒に支持塩が溶解されてなる非水電解液が用いられる。

【0073】非水溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、テープチロラクトン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸エチル等が単独あるいは複数種を組み合わせて用いられる。

【0074】支持塩としては、LiPF₆、LiClO₄、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiAsF₆、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₂SO₂)₃等が挙げられる。

【0075】

【実施例】以下、本発明を具体的な実験結果に基づいて詳細に説明する。

【0076】作製した電池の構造

後述の各実施例において作製した非水電解液二次電池の構造を図1に示す。

【0077】この非水電解液二次電池は、図1に示すように、負極集電体10に負極活性物質を塗布してなる負極1と、正極集電体11に正極活性物質を塗布してなる正極2とを、セパレータ3を介して巻回し、この巻回体の上下に絶縁体4を載置した状態で電池缶5を収納してなるものである。

【0078】前記電池缶5には電池蓋7が封口ガスケット6を介してかしめることによって取り付けられ、それぞれ負極リード12及び正極リード13を介して負極1あるいは正極2と電気的に接続され、電池の負極あるいは正極として機能するよう構成されている。

【0079】但し、本実施例の電池では、前記正極リード13は、所定の長さで切り込みが入れられた圧力開放弁8に溶接されて取り付けられ、この圧力開放弁8を介して電池蓋7との電気的接続が図られている。

【0080】このような構成を有する電池において、電池内部の圧力が上昇すると、前記圧力開放弁8の切り込みが開裂し、この開裂した切り込みから内圧が開放される。

【0081】実施例1

本実施例では、上述した非水電解液二次電池を以下のようにして作製した。

【0082】まず、負極1を次のようにして作製した。

【0083】ピッチコーカスを粉碎し、平均粒径30μmの炭素材料粉末（負極活性物質）とした。このようにし

て得られた炭素材料粉末90重量部を、接着材となるポリフッ化ビニリデン（PVDF）10重量部と混合し、この負極混合物を溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンを分散させることで負極混合物スラリーとした。

【0084】そして、この負極混合物スラリーを、負極集電体10となる厚さ10μmの帯状の銅箔の両面に、均一に塗布、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成形することで帯状負極1を作製した。

【0085】次に、正極2を次のようにして作製した。

【0086】炭酸リチウムと炭酸コバルトを、Li/C_o（モル比）=1になるように混合し、空気中、温度900°Cで5時間焼成することでLiCoO₂（正極活性物質）を生成した。このようにして生成したLiCoO₂ 99.5重量部と炭酸リチウム0.5重量部を混合した混合物を9.1重量部、導電材となるグラファイト6重量部、接着材となるポリフッ化ビニリデン（PVDF）3重量部を混合し、この正極混合物を溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極混合物スラリーとした。

【0087】そして、この正極混合物スラリーを、正極集電体11となる厚さ20μmの帯状アルミニウム箔の両面に、均一に塗布、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成形することで帯状正極2を作製した。

【0088】次に、セパレータ3となる微多孔性ポリエチレンフィルム（東燃社製 厚さ25μm）を用意し、このセパレータ3を介して帯状負極1と帯状正極2を積層し、多数回巻回することで渦巻電極素子を作製した。なお、この渦巻電極素子は、外径18mm、高さ65mmの電池缶5の中に適切に収まる寸法となるように長さ、幅を調節した。

【0089】このようにして作製した渦巻電極素子を、電池缶5に収納し、収納された渦巻電極素子の上下両面に絶縁板4を配置した。そして、負極集電体10からニッケル製負極リード12を導き出して電池缶5に溶接し、正極集電体11からアルミニウム製正極リード13を導き出し、電池蓋に取り付けられたアルミニウム製圧力開放弁8へ溶接した。

【0090】次に、この渦巻式電極素子が収納された電池缶5の中に電解液を注入した。この電解液は、炭酸プロピレンと炭酸メチルエチルを1:1なる容量比で混合した混合溶媒に1.0Mの濃度でLiPF₆を溶解させ、さらに1.0Mの濃度で2-クロロ-p-キシレン（2-chloro-p-xylene）を溶解させて調製したものである。このような電解液を電池缶の中に注入した後、上記渦巻電極素子の中心部にセンターピン14を挿入した。

【0091】そして、最後に、アスファルトを塗布した絶縁封口ガスケット6を介して電池缶5をかしめることで、電池蓋7を固定し、直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池を作製し、0.4mA/cm²

²の定電流で4.2Vまで充電した。

【0092】なお、この構成の非水電解液二次電池の標準容量は1000mAhである。そこで、実際に作製した電池について0.75mA/cm²の定電流で4.2-2.5V間の充放電サイクル試験を行ったところ、初期容量が正極の理論容量の約85%であり、100サイクル後の容量が正極の理論容量の約80%であった。このことから、作製した電池は電池として標準的な充放電サイクル性能を有していることが確認された。

【0093】実施例2～実施例14

電解液に、2-クロロ-p-キシレンの代わりに表2示すベンゼン類化合物を溶解させたこと以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0094】実施例15

電解液に、2-クロロ-p-キシレンの代わりにメチレンを溶解させ、またLiPF₆の代わりにLiBF₄を溶解させたこと以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0095】比較例1

電解液に、2-クロロ-p-キシレンを溶解しないこと以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0096】過充電防止効果の検討

以上のようにして作製された電池について、0.75mA/cm²の定電流で4.2-2.5V間の充放電を3サイクル行った後、3C(3A)の定電流で過充電状態とし、電池電圧及び電池温度の経時変化を調べた。

【0097】なお、この過充電試験の測定回路系を図2に示す。この測定回路系では、電池21の両端子に定電流電源22及び電圧計23の各端子が接続され、定電流電源22により電池21に電流が供給され、その際の電池21の端子電圧が電圧計23によって検出される。但し、定電流電源22と電池21の正極端子の間の中途部には電流計24が接続され、定電流電源22から電池21へ供給される電流が検出される。また、電池21の外缶側部には熱電対が接触され、充電に際する電池温度が検出される。なお、ここでは定電流電源22の上限電圧は20Vに設定した。

【0098】以上のような過充電試験での、電池の発熱開始時間、電流遮断に要した時間及び電流遮断後の電池最高温度を表2に示す。また、代表例として、実施例1及び比較例1の電池の端子電圧及び電池温度の経時変化を図3に示す。

【0099】まず、図3において、実施例1の電池の端子電圧を見ると、この端子電圧は、電池が過充電状態となってから16分後に急激に上昇するのがわかる。この

端子電圧が急激に上昇した時点が実施例1の電池における電流遮断が生じた時点である。

【0100】次に、電池温度の経時変化を見ると、実施例1の電池では、過充電状態となってから8分後(電池電圧約4.87V)に電池温度の上昇が始まり、電流遮断が生じた時点、すなわち過充電状態となってから16分後の電池温度は約80°Cである。そして、電流遮断が生じた後、電池温度は約100°Cにまで緩やかに上昇するが、100°Cになった時点で徐々に低下する。

【0101】一方、比較例1の電池では、電池が過充電状態となって26分後に、急激に端子電圧が上昇しており、この26分経過した時点が電流遮断が生じた時点である。また、電池温度の経時変化を見ると、比較例1の電池では、過充電状態となってから2.1分後(電池電圧約5.16V)に電池温度が急激に上昇し始め、電流遮断が生じた時点、すなわち過充電状態となってから26分後の電池温度は約80°Cである。そして、この場合には、電流遮断が生じた後にも電池温度はさらに上昇し続けて、ついには200°Cを越え、熱暴走状態となる。

【0102】ここで、実施例1の電池と比較例1の電池で、温度の経時変化が異なるのは、実施例1の電池では電解液にベンゼン類化合物が溶解されているが、比較例1の電池では電解液にこのようなベンゼン類化合物が溶解されていないからであると考えられる。

【0103】すなわち、実施例1の電池での電池温度の上昇は、電解液に溶解されているベンゼン類化合物が、過充電電流を消費しこれに引き続いて発熱反応を生じることに起因する。このため、比較的早期に電池温度が上昇し、電流遮断に至る。また、電流遮断が生じた後には、速やかに温度上昇が停止する。

【0104】これに対して比較例1の電池では、電解液に過充電電流を消費する試薬が溶解されていないため、過充電電流がそのまま電極に蓄積される。このため、電極上で過充電反応が進行し電極が不安定化する。そして、この不安定化に至った電極が急激に電解液と反応し、発熱するため、電池温度が上昇し始める時点は遅れているが、発熱開始してからの温度上昇は非常に急峻である。したがって、電流遮断に至る時点が遅く、電流遮断に至った後にも電池温度は上昇し続け、熱暴走に至る。

【0105】このことから、電解液にベンゼン類化合物を添加することは、過充電時の電流遮断を促進し、また電流遮断後の電池の熱暴走を回避する上で有効であることがわかる。

【0106】

【表2】

No	化合物	発熱開始時間 [分]	遮断時間 [分]	遮断後の電池最高温度 [℃]
実施例1	2-chloro-p-xylene	8	16	97
実施例2	4-chloroanisole	3	12	81
実施例3	2,4-difluoroanisole	8	16	105
実施例4	3,5-difluoroanisole	9	17	112
実施例5	4-fluoroanisole	2	12	102
実施例6	4-bromoanisole	2	11	104
実施例7	2-chloroanisole	4	13	119
実施例8	3-chloroanisole	4	13	89
実施例9	3-fluoroanisole	3	12	114
実施例10	2,3,5,6-tetrafluoro-4-methylanisole	12	20	109
実施例11	4-chloro-o-xylene	8	16	115
実施例12	4-bromo-m-xylene	8	16	104
実施例13	2-fluoromesitylene	6	14	93
実施例14	1,2,4,5-tetrafluoro-3,6-dimethoxybenzene	6	13	110
実施例15	mesitylene	6	14	86
比較例1	-	21	31	熱暴走

【0107】また、この表2は、実施例1の電池及び比較例1の電池と、2-クロロ-p-キシレンの代わりに他のベンゼン類化合物を電解液に添加した電池について、過充電状態としたときの発熱開始時間、電流遮断に要した時間及び電流遮断後の電池温度をまとめて示したものである。この表2から、他のベンゼン類化合物を電解液に添加した電池も、実施例1の電池と同様の傾向であることがわかる。すなわち、比較例1の電池に比べて発熱開始時間が早く、早期に電流遮断に至る。また電流遮断後の電池温度が80~120℃に抑えられている。

【0108】のことから、この実施例2~実施例15の電池で用いたベンゼン類化合物も、2-クロロ-p-キシレンと同様の過充電防止効果を発揮することが示唆される。

【0109】なお、以上の過充電試験では充電電流を3C(3A)と大きく設定しているため、電極での分極が大きくなる。この分極の影響を含むため、ベンゼン類化合物の反応電位に対応する電池電圧(発熱が開始する電池電圧)を特定するのが難しい。

【0110】そこで、次に、実施例1~実施例15の電池について、充電電流を1C(1A)とすること以外は同様の測定回路系で過充電試験を行い、電池の発熱が開始する電池電圧を調査した。その結果を表3に示す。

【0111】

【表3】

No	化合物	発熱開始電圧 [V]
実施例1	2-chloro-p-xylene	4.66
実施例2	4-chloroanisole	4.47
実施例3	2,4-difluoroanisole	4.61
実施例4	3,5-difluoroanisole	4.65
実施例5	4-fluoroanisole	4.45
実施例6	4-bromoanisole	4.46
実施例7	2-chloroanisole	4.51
実施例8	3-chloroanisole	4.52
実施例9	3-fluoroanisole	4.53
実施例10	2,3,5,6-tetrafluoro-4-methylanisole	4.75
実施例11	4-chloro-o-xylene	4.70
実施例12	4-bromo-m-xylene	4.68
実施例13	2-fluoromesitylene	4.57
実施例14	1,2,4,5-tetrafluoro-3,6-dimethoxybenzene	4.57
実施例15	mesitylene	4.59

【0112】表3に示すように、電池は、電解液に添加されているベンゼン類化合物によって特定の電池電圧で発熱し始める。この電池電圧は、0.1~0.2V程度分極による影響を含んでいるものの、ほぼ用いたベンゼン類化合物の反応電位に対応している。

【0113】そして、さらに詳細に検討すると、ベンゼン類化合物の反応電位は、導入されている置換基の種類

によって異なり、電子供与性の強い置換基が導入されているもの程、反応電位が低くなっているのがわかる。また、表2を参照すると、反応電位が低いベンゼン類化合物を用いた電池程、発熱が早く開始し、電流遮断に要する時間が短くて済むことがわかる。

【0114】保存性の検討

次に、実施例1～実施例15の電池と、さらに実施例15の電池においてLiBF₄の代わりにLiPF₆を支持塩として用いた電池（比較例2）について、高温下での保存性を検討した。

【0115】各電池について、室温下、0.75mA/cm²の定電流で、4.2～2.5V間の充放電を3サイクル行った後、充電状態で、温度90°Cに設定された高温器中に8時間保存した。保存後、0.75mA/cm²の定電流で放電を行い、放電容量を測定し、この保存後の放電容量の初期容量に対する保持率を求めた。その結果を表4に示す。

【0116】

【表4】

No	化合物	支持塩	保持率[%]
実施例1	2-chloro-p-xylene	LiPF ₆	80
実施例2	4-chloroanisole	LiPF ₆	81
実施例3	2,4-difluoroanisole	LiPF ₆	85
実施例4	3,5-difluoroanisole	LiPF ₆	84
実施例5	4-fluoroanisole	LiPF ₆	82
実施例6	4-bromoanisole	LiPF ₆	80
実施例7	2-chloroanisole	LiPF ₆	81
実施例8	3-chloroanisole	LiPF ₆	82
実施例9	3-fluoroanisole	LiPF ₆	82
実施例10	2,3,5,6-tetrafluoro-4-methylanisole	LiPF ₆	84
実施例11	4-chloro-o-xylene	LiPF ₆	82
実施例12	4-bromo-m-xylene	LiPF ₆	84
実施例13	2-fluoromesitylene	LiPF ₆	82
実施例14	1,2,4,5-tetrafluoro-3,6-dimethoxybenzene	LiPF ₆	85
実施例15	mesitylene	LiBF ₄	80
比較例2	mesitylene	LiPF ₆	0

【0117】表4に示すように、実施例1～実施例15の電池は、いずれも高温保存後において80%以上の放電容量を保持している。この容量保持率は、電解液にベンゼン類化合物を添加していない比較例1の電池の容量保持率と同等である。このことから、これら電池で採用した電解液にベンゼン類化合物が含まれていても、電池の高温安定性には何ら悪影響を与えないことが確認された。

【0118】しかし、ベンゼン類化合物としてメシチレンを用いた電池のうち、支持塩としてLiBF₄を用いた実施例15の電池は、このように高温保存後において80%の容量が保持されるものの、支持塩としてLiPF₆を用いた比較例2の電池は、高温保存後に放電を行うと電池電圧が瞬時に2.5V以下に低下し、放電容量はほとんどゼロに等しかった。

【0119】このことから、高温下での保存性を考慮すると、ハロゲン基が導入されていないメシチレンを電解液に添加する場合には、LiPF₆のような強いルイス

酸として作用する支持塩は好ましくなく、LiBF₄のようにルイス酸として弱いものを用いる必要があることがわかった。

【0120】

【発明の効果】以上の説明からも明らかのように、本発明の非水電解液二次電池では、非水電解液に所定の置換基が導入されたベンゼン類化合物を添加するので、大電流で充電が行われているときに過充電状態になった場合でも、ベンゼン類化合物によって速やかに過充電電流が遮断され、電極上での過充電反応が阻害される。そして、過充電電流の遮断と同時に電池温度の上昇が停止し、電池が熱暴走することがない。したがって、本発明によれば、電池の安全性、信頼性が向上する。

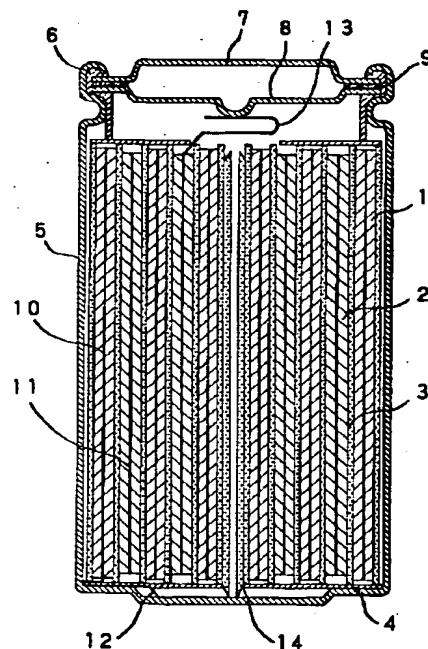
【0121】また、この過充電防止機構は、ベンゼン類化合物を試薬として添加するだけであり、電池に電子回路等の附加的な構造を持たせる必要がないので、電池のコストを増大させず、エネルギー密度を損なうこともない。

【0122】したがって、軽量にして高容量かつ長寿命の二次電池を安価に提供することができる。しかもこの電池は安全性や信頼性にすぐれることから、ポータブル機器、自動車用バッテリ、電気自動車、ロードレベリング等の広い用途に使用することができ、その汎用性是非常に大きいものであると言える。

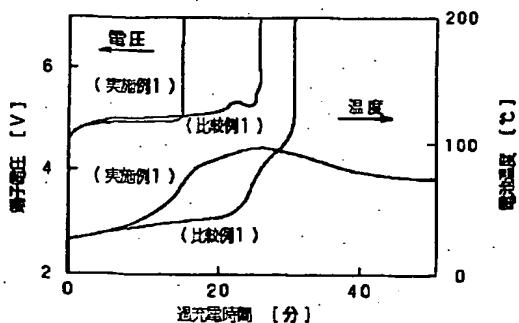
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した非水電解液二次電池の一構成例を示す縦断面図である。

【図1】



【図3】



【図2】非水電解液二次電池について定電流過充電試験を行う際の測定回路系を示す模式図である。

【図3】2-クロロ-p-キシレンを電解液に添加した電池と、2-クロロ-p-キシレンを電解液に添加していない電池について、過充電時の端子電圧と電池温度の経時変化を併せて示す特性図である。

【符号の説明】

1 負極

2 正極

【図2】

